

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/3

H01M 4/0

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01137172.2

[43] 公开日 2002 年 4 月 24 日

[11] 公开号 CN 1346160A

[22] 申请日 2001.9.25 [21] 申请号 01137172.2

[30] 优先权

[32] 2000.9.25 [33] KR [31] 56246/00

[32] 2001.6.26 [33] KR [31] 36767/01

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 权镐真 徐峻源 丁元一

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南 封新琴

D₃

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 用于可充电锂电池的正电极活性材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种正电极活性材料和制备该材料的方法。该正电极活性材料包含一内芯和在內芯上的表面处理层。该内芯包含至少一种锂氧化合物，表面处理层包含至少一种含有涂覆元素的氧化物。该锂氧化合物包括一种平均粒度大于或等于 $1\mu\text{m}$ 且小于 $10\mu\text{m}$ 的二级颗粒。该二级颗粒是由平均粒径为 1 至 $3\mu\text{m}$ 的小的初级颗粒聚集而成的。该正电极活性材料是通过涂覆包含涂覆元素源的锂氧化合物的有机溶液或水溶液并热处理所涂覆的化合物来制备的。

知识产权出版社出版

BEST AVAILABLE COPY

ISSN 1008-4274

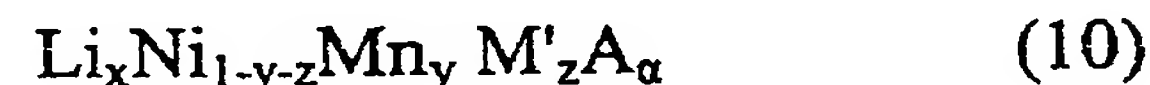
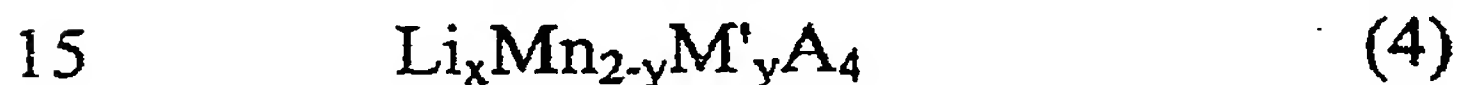
权利要求书

1. 用于可充电锂电池的正电极活性材料, 它包括:

5 一包含锂氧化化合物的内芯, 该锂氧化化合物包含一种平均粒度大于或等于 $1\mu\text{m}$ 且小于 $10\mu\text{m}$ 的二级颗粒, 所述二级颗粒是由平均粒径为 1 至 $3\mu\text{m}$ 的小的初级颗粒聚集而成的; 和

在内芯上的一层表面处理层, 该表面处理层包含含有涂覆元素的氧化物或含有涂覆元素的氢氧化物、羟基氧化物、含氧碳酸盐、羟基碳酸盐或它们的混合物。

10 2. 权利要求 1 的正电极活性材料, 其中所述的锂氧化化合物为选自式 1-11 所表示的化合物中的至少一种化合物:



其中:

$$0.95 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 < \alpha \leq 2,$$

25 M 为镍或钴,

M' 为选自铝、镍、钴、铬、铁、镁、锶、钒、钨、钇、镧、铈、镨、钕、钐、钇、铈、镨、钕、钐和镧中的至少一种元素,

30 M'' 为选自铝、铬、锰、铁、镁、锶、钒、钨、钇、镧、铈、镨、钕、钐、钇、铈、镨、钕、钐和镧中的至少一种元素,

元素,

M"为选自铝、铬、锰、铁、镁、铌、钒、钨、钇、镧、铈、钕、钆、铽、镱、铟、铊、铋、镉、铪、铌、钽和钼中的至少一种元素,

- 5 A 选自氧、氟、硫和磷, 和
X 选自氟、硫和磷。

8. 如权利要求 6 所述的方法, 其中所述涂覆元素源在有机溶液或水溶液中的浓度为 0.1 至 50 重量%。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中所述涂覆元素源在有机溶液或水溶液中的浓度为 1 至 20 重量%。

10. 如权利要求 6 所述的方法, 其中所述的热处理在 300°C 至 800°C 的温度范围内进行 1 至 15 小时。

11. 如权利要求 6 所述的方法, 其中所述的涂覆步骤是通过将锂氧化合物和包含涂覆元素源的有机溶液或水溶液注入到混和器中, 并且持续地增加混和器内的温度而进行的。

12. 一种用于可充电锂电池的正电极活性材料, 它包括:

含锂-钴硫属化合物的内芯, 该锂-钴硫属化合物包含平均粒度大于或等于 1 μ m 且小于 10 μ m 的二级颗粒, 所述二级颗粒是由平均粒径 1 至 3 μ m 的小的初级颗粒聚集成的; 和

- 20 形成于内芯上的表面处理层, 该表面处理层包括一种化合物, 该化合物选自 Al₂O₃、Al(OH)₃、AlO(OH) 以及它们的混合物。

13. 如权利要求 12 所述的正电极活性材料, 其中所述表面处理层中的铝含量为正电极活性材料重量的 2×10^{-5} 至 1%。

14. 如权利要求 12 所述的正电极活性材料, 其中所述表面处理层中的铝含量为正电极活性材料重量的 0.001 至 1%。

15. 一种用于可充电锂电池的正电极活性材料, 它包括:

含锂-锰或锂-钴硫属化合物的内芯, 该锂-锰或锂-钴硫属化合物包含一种平均粒度大于或等于 1 μ m 且小于 10 μ m 的二级颗粒, 所述二级颗粒是由平均粒径 1 至 3 μ m 的小的初级颗粒聚集而成的; 和

- 30 形成于内芯上的表面处理层, 该内芯上的表面处理层包含含硼的氧化物或 HB(OH)₂。

16. 如权利要求 15 所述的正电极活性材料, 其中所述表面处理层中的硼含量为正电极活性材料重量的 2×10^{-5} 至 1%。

17. 如权利要求 16 所述的正电极活性材料, 其中所述表面处理层中的硼含量为正电极活性材料重量的 0.001 至 1%。

说明书

用于可充电锂电池的正电极活性材料及其制备方法

5 本申请的交叉参考

本申请是以 2001 年 9 月 25 日和 2001 年 6 月 26 日向韩国工业产权局提交的韩国专利申请 No.2000-56246 和 No.2001-36767 为基础的,这两个专利申请的内容引作本申请的参考文献。

发明领域

10 本发明涉及一种用于可充电锂电池的正电极活性材料及其制备方法,特别是一种用于热安全性改进了的可充电锂电池的正电极活性材料及其制备方法。

发明背景

15 可充电锂电池使用能放出或嵌入锂离子的材料作为正电极和负电极的活性材料。使用有机溶剂或聚合物作为电解质。可充电锂电池产生电能的原因是活性材料在锂离子嵌入和放出反应期间的化学势的变化。

在早期的开发中,使用金属锂作为可充电锂电池中的负电极活性材料。然而,由于金属锂与电解质的高反应性和金属锂枝状晶体的形成问题,近来则广泛使用能够可逆嵌入锂离子的碳材料以替代金属锂。使用
20 碳基活性材料,可以防止与金属锂有关的安全性问题,同时得到相对较高的能量密度和显著提高的循环寿命。特别是可以将硼加入到含碳的材料中,得到涂敷硼的石墨(BOC),从而提高含碳材料的容量。

使用能嵌入或放出锂离子的硫族化合物作为可充电锂电池中的正电极材料。其典型的例子包括 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 和
25 LiMnO_2 。例如 LiMn_2O_4 和 LiMnO_2 等的锰基材料比其他材料容易制备和便宜,而且对环境有益。但是,锰基材料的容量较低。 LiNiO_2 虽不贵且具有高容量,但却难以制成所需的结构,而且在充电状态下相对不稳定导致电池安全性问题。 LiCoO_2 相对较昂贵,但是由于其具有好的导电性和高的电池电压而被广泛使用。大多数市场上销售的可充电锂电池(至少
30 大约 95%)使用 LiCoO_2 作为正电极活性材料。

尽管 LiCoO_2 具有良好的循环寿命特性和良好的平板放电分布,但仍

然需要提高其电化学性能, 如良好的循环寿命和高的能量密度。

满足这一需要的一种方法是用其他金属部分地取代 LiCoO_2 中的钴。索尼(Sony)公司通过往 LiCoO_2 中掺入大约 1 至 5% 重量的 Al_2O_3 来研究 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 。A&TB(Ashai & Toshiba 电池有限公司)通过用锡部分地取代 LiCoO_2 中的钴, 研究了一种掺入锡的钴基活性材料。

由于电子产品的尺寸越来越小且重量越来越轻, 因此需要电化学性能改进了的可充电锂电池, 如高容量和长循环寿命的锂电池。

发明概述

本发明的一个目的是为具有较长循环寿命特性和提高了放电电压的可充电锂电池提供正电极活性材料。

本发明的另一目的是提供一种制备该方法。

为了达到这些目的, 本发明提供一种用于可充电锂电池的正电极活性材料, 该活性材料包括含锂氧化化合物的内芯和形成于内芯之上的表面处理层。该表面处理层包括含内芯元素的氧化物或含内芯元素的氢氧化物、羟基氧化物、含氧碳酸盐、羟基碳酸盐或它们的混合物。所述锂氧化化合物是由平均粒度大于或等于 $1\mu\text{m}$ 且小于 $10\mu\text{m}$ 的二级颗粒制成的。所述二级颗粒是由平均粒径大约 1 至 $3\mu\text{m}$ 的小的初级颗粒聚集而成的。

本发明还提供一种制备该方法。在该方法中, 用包含涂覆元素源的有机溶液或者水溶液涂覆锂氧化化合物, 并对所涂覆的锂氧化化合物进行热处理。

附图简述

通过参考下面的详细描述同时考虑附图, 对本发明更完整的了解和其许多伴随的优点将会很清楚同时更容易理解。其中:

图 1a 和 1b 是扫描电子显微镜(SEM)视图, 示出了根据本发明的实施例 1 和对比例 1 的正电极活性材料颗粒的表面;

图 2a 和 2b 是扫描电子显微镜(SEM)视图, 示出了根据本发明的对比例 1 和对比例 2 的正电极活性材料颗粒的表面;

图 3 是根据本发明的实施例 1 和对比例 1 的正电极活性材料的放电容量图;

图 4 是根据本发明的实施例 1 和对照 1 的正电极活性材料的放电容量图;

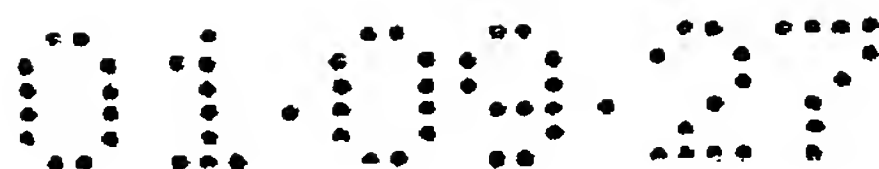


图 5 是分别根据本发明的实施例 11 和对比例 5 的钮扣型电池的循环寿命特性图;

图 6 是分别根据本发明的实施例 10 和对比例 4 的正电极材料的差示扫描量热法(DSC)结果图;

5 图 7 是分别根据本发明的实施例 11 和对比例 5 的正电极材料的差示扫描量热法结果图; 和

图 8 是分别根据本发明的实施例 10 和对比例 4 的过量充电的正电极材料的差示扫描量热法结果图。

发明详述

10 本发明的用于可充电锂电池的正电极活性材料包括一个内芯和该内芯上的表面处理层。所述内芯包括至少一种锂氧化合物。所述表面处理层可以包含至少一种含有涂覆元素的氧化物。作为选择, 表面处理层还可以包含至少一种含有涂覆元素的氢氧化物、羟基氧化物、含氧碳酸盐、羟基碳酸盐或它们的混合物。

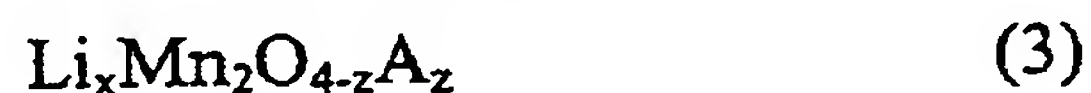
15 所述锂氧化合物包括一种平均粒度大于或等于 $1\mu\text{m}$ 且小于 $10\mu\text{m}$ 的二级颗粒, 该二级颗粒是由平均粒径为 1 至 $3\mu\text{m}$ 的小的初级颗粒聚集而成的。在本发明中, 初级颗粒是指小的单元颗粒, 二级颗粒是指一个以上的初级颗粒的聚集体。

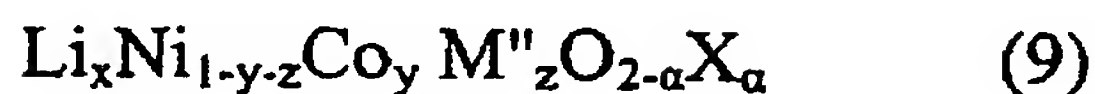
二级颗粒而非初级颗粒的平均粒径是决定电池的工作特性的关键。

20 当二级颗粒的平均粒径小于 $1\mu\text{m}$, 使用该正电极活性材料的电池的热安全性就差, 这是由于该材料与电解质的高反应速率导致了电池的安全性问题。当二级颗粒大于 $10\mu\text{m}$, 高速率下的电池容量变差。

优选的正电极活性材料是选自式 1 至 11 所代表的一种或多种化合物。更优选的是该化合物包括一种或多种锂-钴硫族化合物、锂-锰硫族化

25 合物、锂-镍硫族化合物和锂-镍-锰硫族化合物。





其中:

$$0.95 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 < \alpha \leq 2,$$

M 为镍或钴,

10 M' 为选自铝、镍、钴、铬、铁、镁、锶、钒、钨、钇、镧、铈、镨、钕、钐、钕、铕、钆、铽、镱、镱、铈、钐和镧中的至少一种元素,

M'' 为选自铝、铬、锰、铁、镁、锶、钒、钨、钇、镧、铈、镨、钕、钐、钕、铕、钆、铽、镱、镱、铈、钐和镧中的至少一种元素,

15 A 选自氧、氟、硫和磷, 和

X 选自氟、硫和磷。

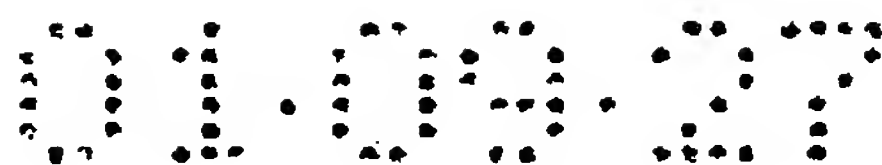
涂覆材料源中的涂覆元素可以是任何能溶解于有机溶剂或水中的元素, 其例子是镁、铝、钴、钾、钠、钙、锶、钛、锡、钒、锗、镓、硼、砷、锆或它们的任何混合物。

20 一层或多层表面处理层的涂覆元素的含量, 优选为正电极活性材料重量的 2×10^{-5} 至 1%, 更优选为正电极活性材料重量的 0.001 至 1%。本发明的正电极活性材料良好的热安全性, 如差示扫描量热实验中所示的那样, 与相应的未涂覆的活性材料相比, 本发明的活性材料的放热反应温度升高了, 而且放出的热量减少了。

25 根据本发明的一个实施例, 内芯包括锂-钴硫族化合物, 而表面处理层包括三氧化二铝。根据本发明的另一个实施例, 内芯包含锂-锰硫族化合物或锂-钴硫族化合物, 而表面处理层包括含硼的氧化物。

下面将更详细地说明本发明的活性材料的制备。

30 用包含涂覆元素源(在下文中称作“涂覆溶液”)的有机溶剂或水溶液涂覆锂氧化合物。涂覆溶液是通过将涂覆元素源溶解于有机溶剂或水中而得到的。涂覆元素源包括涂覆元素或者含有涂覆元素的醇盐、盐或氧



化物。适宜的涂覆元素源可以根据溶剂的类型而从涂覆元素和含有涂覆元素的醇盐、盐或氧化物中选取，这是本领域的技术人员所熟知的。例如，如果使用有机溶剂作为溶剂，那么可以使用涂覆元素和含有涂覆元素的醇盐、盐或氧化物作为涂覆元素源。如果使用水作为溶剂，那么只有含涂覆元素的盐或氧化物可用于涂覆材料的溶液。例如，硼溶液可以通过在有机溶剂或水中溶解 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 、 B_2O_3 或 H_3BO_3 来制备。

涂覆材料源中的涂覆元素可以是任何能够溶解于有机溶剂或水的元素，其实例有镁、铝、钴、钾、钠、钙、硅、钛、钒、锡、锗、镓、硼、砷、锆或它们的任何混合物。

10 适用的有机溶剂包括己烷，氯仿，四氢呋喃，醚，二氯甲烷，酮，或诸如甲醇、乙醇或异丙醇等醇类。

示例性的有机溶液为含有涂覆元素的醇盐溶液。醇盐溶液可以通过将涂覆元素溶解于甲醇、乙醇或异丙醇等醇中并回流之，或者通过将含涂覆元素的甲醇盐、乙醇盐或异丙醇盐等醇盐溶解于醇中来制备。例如，通过将硅酸酯溶解于乙醇来制备原硅酸四乙酯溶液。有机溶液或水溶液也可以通过市场上购买而得到。

适用的盐或氧化物还包括钒酸盐，如钒酸铵($\text{NH}_4(\text{VO}_3)$)或者氧化钒(V_2O_5)。

20 在涂覆溶液中，涂覆元素源的浓度可以为涂覆溶液重量的 0.1 至 50%，优选为涂覆溶液重量的 1 至 20%。当其浓度低于 0.1 重量%时，由该溶液涂覆在锂氧化合物上的所获得的效果可能不充分。当涂覆元素源的浓度超过 50 重量%时，所得到的涂层的厚度可能不合乎需要。

25 锂氧化合物包括至少一种二级颗粒。该二级颗粒的平均粒径是大于或等于 $1\mu\text{m}$ 并小于 $10\mu\text{m}$ ，而且是由初级颗粒聚集而成的。初级颗粒的平均粒径为 1 至 $3\mu\text{m}$ 。

涂覆过程可以通过喷镀法，化学蒸汽沉积(CVD)法，浸渍等浸涂法，或者通过任何其他通用的涂覆技术来进行。任何其他的涂覆技术，如果是可用的并且是适用的，均与本文所描述的方法一样有效。涂覆过程的传统方法包括将锂氧化合物浸渍在溶液中的步骤。浸渍方法包括将锂氧材料与涂覆溶液混合的步骤(混合步骤)，和接着将所得到的湿的锂氧材料从溶液中分离出来以去除过量的溶液的步骤(溶剂去除步骤)。

湿溶液涂覆的锂氧化合物可以在室温至大约 200°C 下干燥大约 1 至 24 小时。干燥后的材料包括含有锂氧化合物及其氢氧化物、羟基氧化物、含氧碳酸盐、羟基碳酸盐或它们的混合物的内芯。所得到的材料可以用作正电极活性材料。

- 5 作为选择，涂覆过程可以采用一步法，其中的混合步骤，溶剂去除步骤和烘干步骤在单一的处理容器中进行。该一步法简单，因此降低了生产成本并且在内芯上形成均匀的表面处理层。

该一步法包括将涂覆溶液加到混合-干燥容器中的要涂覆的化合物中。充分混和该混合物以涂覆化合物溶液，同时继续搅拌该化合物以进行混合，形成制备干燥的涂覆化合物的单一连续的步骤。

下面将更详细地阐述所述的一步法。

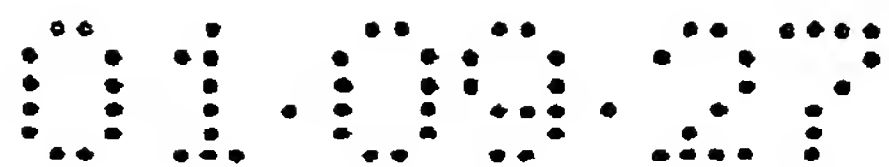
- 将涂覆溶液和锂氧化合物放入一混合器中，一边混合其中(搅拌)的物质，一边升高混合器的温度。另外，可以向混合器中引入冲洗气体。冲洗气体帮助促进涂覆溶液中溶剂的蒸发和清除混合器中存在的不纯气体。冲洗气体可以包括二氧化碳和无水的惰性气体，如氮气或氩气。作为选择，一步法可以在真空下而不是使用冲洗气体来进行。

混合器可以是任何类型的混合器，只要锂氧化合物和涂覆溶液充分混合，且混合期间混合器的温度可以升高即可。

- 在涂覆过程中，锂氧化合物与涂覆溶液在混合器中一起涂覆，而且涂覆溶液的溶剂可随处理温度的升高而蒸发，同时该过程的混合物需要连续不停地搅拌。因此，将溶液涂覆的湿的化合物转移到另一个容器(低浅容器)与在低浅容器中进行的干燥步骤，可以在一个容器中结合成单一连续过程(“一步法”)。

- 如果实施一步法，那么干燥步骤和涂覆步骤可以同时进行，从而消除了对额外干燥步骤的需要。

- 所产生的锂氧化合物的粉末在 300 至 800°C 温度下热处理 1 至 15 小时。为了制备更均匀的氧化物涂覆的正电极活性材料，热处理过程优选在流动的干燥空气或氧气下进行。当热处理温度低于 300°C 时，由于不能促进锂离子通过活性材料和电解质的界面的自由移动，因此不能形成良好的锂离子导电涂层。当温度超过 800°C 时，在活性材料的表面上形成了较差的锂离子导电涂层。通过热处理过程，涂覆材料源的有机或水溶液转变成含有涂覆元素的



氧化物，从而可以制备出涂覆元素氧化物(表面处理层)涂覆的正电极活性材料。锂氧化合物包含平均粒径大于或等于 $1\mu\text{m}$ 且小于 $10\mu\text{m}$ 的二级颗粒。每个二级颗粒是由平均粒径 1 至 $3\mu\text{m}$ 的小的初级颗粒的聚集而成的。

5 在活性材料内芯上的表面处理层包括来自涂覆溶液的元素和来源于锂氧化合物的元素。例如，当用醇酸铝溶液涂覆 LiCoO_2 并经热处理后得到涂覆的正电极活性材料时，涂层不仅包括氧化铝而且还包括钴-铝氧化物。

涂覆和热处理过程(在下文称为“处理过程”)可以通过使用包括一种以上涂覆元素的涂覆溶液来进行，以使涂层包含一种以上的涂覆元素。
10 作为选择，处理过程可以先用包含至少一种涂覆元素的涂覆溶液来进行，然后再用包含至少一种不同于第一种涂覆溶液所含的涂覆元素的涂覆溶液进行另一个处理过程，结果在锂氧化合物上产生了双层的涂层。处理过程可以用不同的涂覆溶液进行三次或多次，所述每种不同的涂覆溶液
15 中包括至少一种涂覆元素，以使锂氧化合物可以被涂覆三层或多层不同的氧化物。

锂氧化合物可以包含二级颗粒，该二级颗粒用从市场上购买的、平均粒径为 1 至 $3\mu\text{m}$ 的初级颗粒制备的。作为选择，锂氧化合物可以包含由任何类型的、平均粒径为 1 至 $3\mu\text{m}$ 初级颗粒制成的二级颗粒，其是通过下列方法制备和筛分的。

20 将锂源按所需要的比例与金属源混合。锂源可以是本领域中所公知的任何材料，其中一些锂源包括硝酸锂，乙酸锂和氢氧化锂。关于金属源，可以使用锰源，钴源，镍源和/或镍-锰源。典型锰源的实例是乙酸锰和二氧化锰。典型钴源的实例是氧化钴，硝酸钴和碳酸钴，而典型镍源的实例是氢氧化镍，硝酸镍和乙酸镍。镍-锰源可以通过共同沉淀镍盐和
25 锰盐来制备。此外，氟源、硫源和/或磷源可以与锰源、钴源、镍源或者镍-锰源一起使用。氟源可以是氟化锰或氟化锂，而硫源可以是硫化锰或硫化锂。磷源可以是 H_3PO_4 。应注意，上述的锰、钴、镍、镍-锰、氟化锰、氟化锂、硫源和磷源并非穷举。

为了促进锂源和金属源的反应，可以向混合物中加入少量的溶剂。
30 该溶剂可以是乙醇、甲醇、水或丙酮。然后将混合物在研钵中充分研磨。

将所得到的混合物在 400 至 600°C 的温度下热处理(第一热处理步

骤)1 至 5 小时, 以得到半结晶的正电极活性材料前体粉末。尽管其他温度也是可能的, 但是如果第一热处理步骤的温度低于 400°C , 则金属源与锂源的反应可能不完全。之后, 第一热处理后的活性材料前体粉末再次充分地混合以使锂源均匀地分布。

- 5 半结晶前体粉末再次在 700 至 900°C 的温度下进行热处理(第二热处理步骤)10 至 15 小时, 以生产结晶的正电极活性材料。如前所述, 如果第一热处理步骤的温度低于 400°C , 锂源就不能完全地与金属源反应。如果第二热处理步骤的温度低于 700°C , 就难于形成结晶材料。加热步骤可以在干燥空气下以 1 至 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度来进行。使混合物在第一和
- 10 第二热处理温度下经受预定长的时间, 然后钝态地将其冷却。利用该方法, 可以制备所需要的颗粒, 该颗粒是由选自式 1 至 11 所代表的化合物之一所构成的。

平均粒径大于或等于 $1\mu\text{m}$ 且小于 $10\mu\text{m}$ 的二级颗粒可由平均粒径为 1 至 $3\mu\text{m}$ 的初级颗粒聚集而成。

- 15 下面的实施例将更详细地阐述本发明, 但是本发明并不受限于这些实施例。

实施例 1

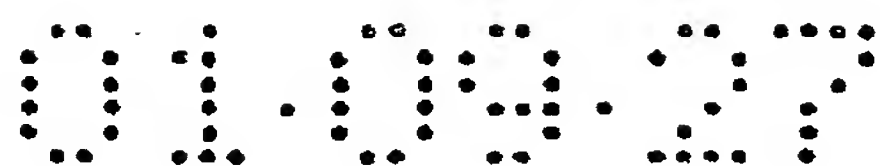
将异丙醇铝粉末溶解在乙醇中以制备 5% 的异丙醇铝溶液。

- 20 将 100 克的 LiCoO_2 粉末加入到异丙醇铝溶液中, 然后将其混合大约 10 分钟, 以给粉末涂上溶液。 LiCoO_2 粉末具有大约 $5\mu\text{m}$ 的平均粒径。这些粉末颗粒是由平均粒径为 1 至 $3\mu\text{m}$ 的更小的颗粒聚集而成的。使湿的混合物静置大约 30 分钟以使粉末沉淀, 然后除去过量的上清液。

- 25 所得到的溶液-湿粉末在流动的干燥空气下, 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度在 500°C 热处理 10 小时。经过热处理的材料在加热炉中冷却, 得到涂敷了氧化铝的正电极活性材料。

将所制备的正电极活性材料、碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘合剂以 94:3:3 的重量比率称重, 并在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合, 以形成正电极活性材料浆液。将正电极活性材料浆液浇铸在铝箔上, 然后干燥并将所浇铸的铝箔压制成正电极。

- 30 将中等碳纤维和聚偏二氟乙烯粘合剂以 96:4 的重量比在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合, 以制备负电极活性材料浆液。将该负电极活性材料浆



液浇铸在铜箔上，然后干燥并将所浇铸的铜箔压制成负电极。

用所述的正电极和负电极通过常用的技术制备棱柱形的锂离子电池。使用 1M LiPF_6 的碳酸亚乙酯溶液与碳酸二甲酯溶液(体积比为 1:1)作为电解质。

5 实施例 2

用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形锂离子电池，只是热处理是在 300°C 而非 500°C 下进行的。

实施例 3

10 用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形锂离子电池，只是热处理是在 700°C 而非 500°C 下进行的。

实施例 4

用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形锂离子电池，只是用由 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于水而制备的 5% 的硝酸铝溶液代替 5% 的异丙醇铝溶液。

实施例 5

15 用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形锂离子电池，但是热处理是在 300°C 而非 500°C 下进行的，而且用由 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于水而制备的 5% 的硝酸铝溶液代替 5% 的异丙醇铝溶液。

实施例 6

20 用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形锂离子电池，但是热处理是在 700°C 而非 500°C 下进行的，而且用由 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于水而制备的 5% 的硝酸铝溶液代替 5% 的异丙醇铝溶液。

对照 1

除了没有用异丙醇铝溶液涂敷 LiCoO_2 粉末之外，用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形锂离子电池。

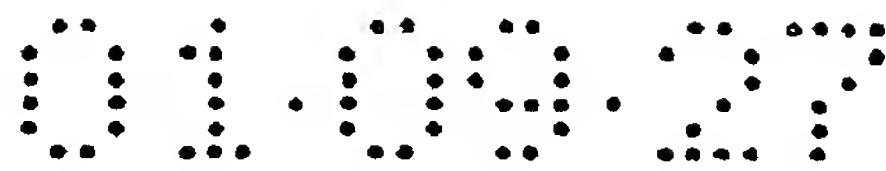
25 对比例 1

除了使用具有 $10\mu\text{m}$ 平均粒径的 LiCoO_2 粉末之外，用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形锂离子电池。

对比例 2

30 除了没有用异丙醇铝溶液涂敷 LiCoO_2 粗粉末之外，用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形锂离子电池。

图 1a 和 1b 分别示出了本发明实施例 1 和对照 1 的正电极活性材料



的扫描电子显微镜(SEM)视图。另外,图 2a 和 2b 分别示出了对比例 1 和对比例 2 的正极活性材料的扫描电子显微镜(SEM)视图。如图 1a, 1b, 2a 和 2b 所示,实施例 1 和对照 1 的正电极活性材料是由多种小颗粒聚集而成的,而对比例 1 和对比例 2 的材料则是由大的单一颗粒构成的。

5 对根据实施例 1,对照 1,对比例 1 和对比例 2 的棱柱形电池在 4.2 伏至 2.7 伏的电压范围内进行充电和放电。充电是在 0.2C 速率下进行的,放电是在 0.5C, 1C, 和 2C 的速率下进行的。电池形成是在 0.2C 速率下进行的。充放电的实验结果如图 3 和图 4 所示。图 3 给出了实施例 1 和对比例 1 的充放电结果,图 4 给出了实施例 1 和对照 1 的充放电结果。

10 图 4 中放电容量的定义是观测容量与最大放电容量的百分比。

图 3 中示出的是放电特性对 LiCoO_2 粒径的依赖关系。换句话说,用相同溶液涂覆的实施例 1 和对比例 1 的活性材料的放电电势是不同的。尽管在实施例 1 和对比例 1 中使用了相同的涂覆溶液,但在高速率(1.0C 和 2.0C)下实施例 1 的放电电势比对比例 1 的放电电势高。如图 1a, 1b, 15 2a 和 2b 中所示的那样,可以认为这一结果的原因是实施例 1 的颗粒结构不同于对比例 1 的颗粒结构。实施例 1 的正电极活性材料具有 $5\mu\text{m}$ 的平均粒径。这些二级颗粒是由更小的初级颗粒聚集成成的。而对比例 1 的活性材料则是由平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的初级单元颗粒构成的。

图 4 表明,具有氧化铝涂层的 LiCoO_2 活性材料(实施例 1)与相应的 20 没有氧化铝涂层的活性材料(对照 1)相比具有提高了的放电特性。

这些结果表明,当在活性材料上进行了表面处理时,放电特性随着粒径变小而提高。

实施例 7

除了用 10% 的乙醇硼溶液代替 5% 的异丙醇铝溶液之外,用与实施例 25 1 中相同的方法制造棱柱形电池。

实施例 8

除了用 10% 的乙醇硼溶液代替 5% 的异丙醇铝溶液,以及用 300°C 的热处理温度代替 500°C 的热处理温度之外,用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形电池。

30 实施例 9

除了用 10% 的乙醇硼溶液代替 5% 的异丙醇铝溶液,以及用 700°C

的热处理温度代替 500°C 的热处理温度之外，用与实施例 1 中相同的方法制造棱柱形电池。

5 对使用实施例 7 和 9 及对比例 1 的正电极活性材料的 20 个棱柱形电池，进行燃烧、曝热和过充电的安全性分类测试。燃烧试验的结果以用加热器加热时发生爆炸的电池的百分数来表示。曝热试验的结果以电池在 150°C 下发生爆炸前所持续的时间来表示。过充电的结果用 1C 速率下过量充电时发生泄露的电池的百分数来表示。这些结果见表 1。

表 1

| | 对比例 1 | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| 燃烧时的爆炸百分比 | 90 % | 0 % | 0 % | 0 % |
| 至爆炸的平均时间 (曝热) | 11 分钟 | 15 分钟 | 12 分钟 | 20 分钟 |
| 泄漏百分比 (1C-过量充电) | 100 % | 10 % | 30 % | 0 % |

10 实施例 10

按实施例 1 那样制备具有氧化硼层的正极活性材料，只是使用 1% 乙醇硼溶液涂覆的平均粒径为 5 μ m 的 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 粉末，并在 700°C 而非 500°C 下进行热处理。这些粉末是由平均粒径为 1 至 3 μ m 的更小的颗粒聚集而成的。

15 为了制备正电极活性材料浆液，将该正电极活性材料、碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘合剂于 N-甲基吡咯烷酮溶剂中以 94:3:3 的重量比进行混和。将该正电极活性材料浆液浇铸于铝箔上，然后干燥并压制成正电极。

使用该正电极作为工作电极，锂金属电极作为反电极，在氩气净化的手套箱中制备钮扣型半电池。使用 1M LiPF_6 的碳酸亚乙酯溶液与碳酸二甲酯溶液(体积比为 1:1)作为电解质。

实施例 11

用与实施例 10 中相同的方法制备钮扣型半电池，只是用平均粒径为 5 μ m 的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 来代替 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 。这些粉末是由平均粒径为 1 至 3 μ m 的更小的颗粒聚集而成的。

25 实施例 12

用与实施例 10 中相同的方法制备钮扣型半电池，只是用平均粒径

5 μm 的 LiMn_2O_4 来代替 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 。这些粉末是由平均粒径为 1 至 3 μm 的更小的颗粒聚集而成的。

实施例 13

5 将 5 克的异丙醇铝粉末溶解于 95 克的乙醇中，以制备 5% 的异丙醇铝溶液(溶液制备步骤)。

10 将该异丙醇铝溶液和 50 克的 LiCoO_2 粉末加到带有水套热交换器的混和器中，并充分混和大约 10 分钟。然后向混合器中注入氮气，同时通过热交换器循环的热水使混和器内腔的温度保持为 60°C 。将该混合物再连续地搅拌 30 分钟，同时不断地吹入干燥的氮气以蒸发乙醇。用铝-中间化合物涂覆所得到的干燥粉末(一步法)。

将该细粉末在流动空气和 600°C 下进行热处理(热处理步骤)。对经过热处理的粉末进行筛分并收集具有合适尺寸的粉末，用它作为正电极活性材料。

实施例 14

15 将 1% 的异丙醇铝溶解于 99% 的乙醇，以制备 1% 的异丙醇铝乙醇溶液。向该乙醇溶液中加入平均粒径 10 μm 的 LiCoO_2 。然后将其充分混和，以使 LiCoO_2 与乙醇溶液充分反应。将所得到的材料从溶液分离出来，然后于约 100°C 的烘箱干燥约 12 小时，制得正电极活性材料。

对比例 3

20 象实施例 7 那样制备钮扣型电池，只是使用具有单晶粒结构且平均粒径为 10 μm 的 LiCoO_2 粉末。该 LiCoO_2 粉末没有涂覆乙醇硼溶液。

对比例 4

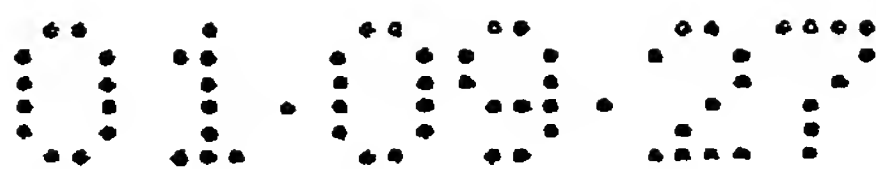
25 象实施例 7 那样制备钮扣型电池，只是使用具有单晶粒结构且平均粒径为 10 μm 的 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 粉末。该 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 粉末没有涂覆乙醇硼溶液。

对比例 5

象实施例 7 那样制备钮扣型电池，只是使用具有单晶粒结构且平均粒径为 10 μm 的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末。该 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末没有涂覆乙醇硼溶液。

30 对比例 6

象实施例 7 那样制备钮扣型电池，只是使用具有单晶粒结构且平均



粒径为 $20\mu\text{m}$ 的 LiMn_2O_4 粉末。该 LiMn_2O_4 粉末没有涂覆乙醇硼溶液。

测量根据实施例 7 至 12 和对比例 3 至 6 的钮扣型电池的放电容量。正电极活性材料在 4.3 伏和 2.75 伏之间进行充放电，按 0.1C(1 个循环)，0.2C(3 个循环)，0.5C(10 个循环)和 1C(6 个循环)的顺序改变充电和放电的速率(电流密度)。

图 5 给出了实施例 11 和对比例 5 的电池循环寿命特性一周期数。如图 5 所示，实施例 11 的电池循环寿命特性比对比例 5 的好。

进行差示扫描量热分析是为了确定充电活性材料的热安全性。为了在市场销售，原电池必须经过各种安全测试。铁钉穿透试验，其中将一个铁钉穿过已充电的电池，对保证电池的安全性是十分关键的。电池的安全性取决于多种因素，特别是由充电的正电极与渗透到充电的正电极中的电解质的反应所导致的放热反应。

例如，当以 LiCoO_2 为活性材料的钮扣型电池充电至预定的电势时， LiCoO_2 转化成 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 。充电的正电极活性材料 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 的热安全性，是通过测量放热峰值出现时的温度和由差示扫描量热法得出的放热量来评定的。因为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 活性材料不稳定，当电池的温度升高时，与钴成键的氧(Co-O)分解并释放出来。释放出来的氧可与电池中的电解质反应，导致电池燃烧或爆炸。因此，氧被分解时的温度和放热量对电池的安全性有非常重要的影响。

将实施例 7 至 12 和对比例 3 至 6 的钮扣型电池充电至 4.3 伏。从钮扣型电池中分离出正电极，并从正电极中收集 10 毫克的正电极活性材料，然后进行差示扫描量热分析，以 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 25°C 扫描至 300°C 。其结果示于图 6 和图 7 中。图 6 示出了实施例 10 和对比例 4 的差示扫描量热结果，图 7 示出了实施例 11 和对比例 5 的差示扫描量热结果。

使实施例 7 至 12 和对比例 3 至 6 的钮扣型电池过充电至 4.45 伏。从钮扣型电池中分离出正电极，并从正电极中收集 10 毫克的正电极活性材料，然后进行差示扫描量热分析，以 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 25°C 扫描至 300°C 。图 8 示出了实施例 10 和对比例 4 的差示扫描量热结果。

如图 6 所示，对比例 4 的正电极活性材料在大约 220°C 时有一尖锐的放热峰。另一方面，实施例 10 的正电极活性材料基本上没有放热峰。

因此，实施例 10 的正电极活性材料具有对比比例 4 的正电极活性材料低得多的放热量，这表明本发明的正电极活性材料具有更好的热安全性。在图 7 中，实施例 11 和对比比例 5 的差示扫描量热结果给出了类似的结果。特别是在过充电的条件下，如图 8 所示，实施例 10 的热安全性明显地比对比比例 4 的要稳定得多。

与没有涂覆的材料相比，发明的正电极活性材料具有优异的放电特性，更好的能量特性和非常长的循环寿命。

另外，本发明的正电极活性材料具有均匀的粒径涂覆于其上的金属氧化物，同时加强了包含该材料的电池的热安全性。

10 尽管已参照优选的实施方案对本发明进行了详细的描述，但是本领域的技术人员应当理解，在不脱离所附权利要求书中所阐述的本发明的精神和范围的情况下，是可以对本发明作出多种修改和替换的。

01.09.27

说明书附图

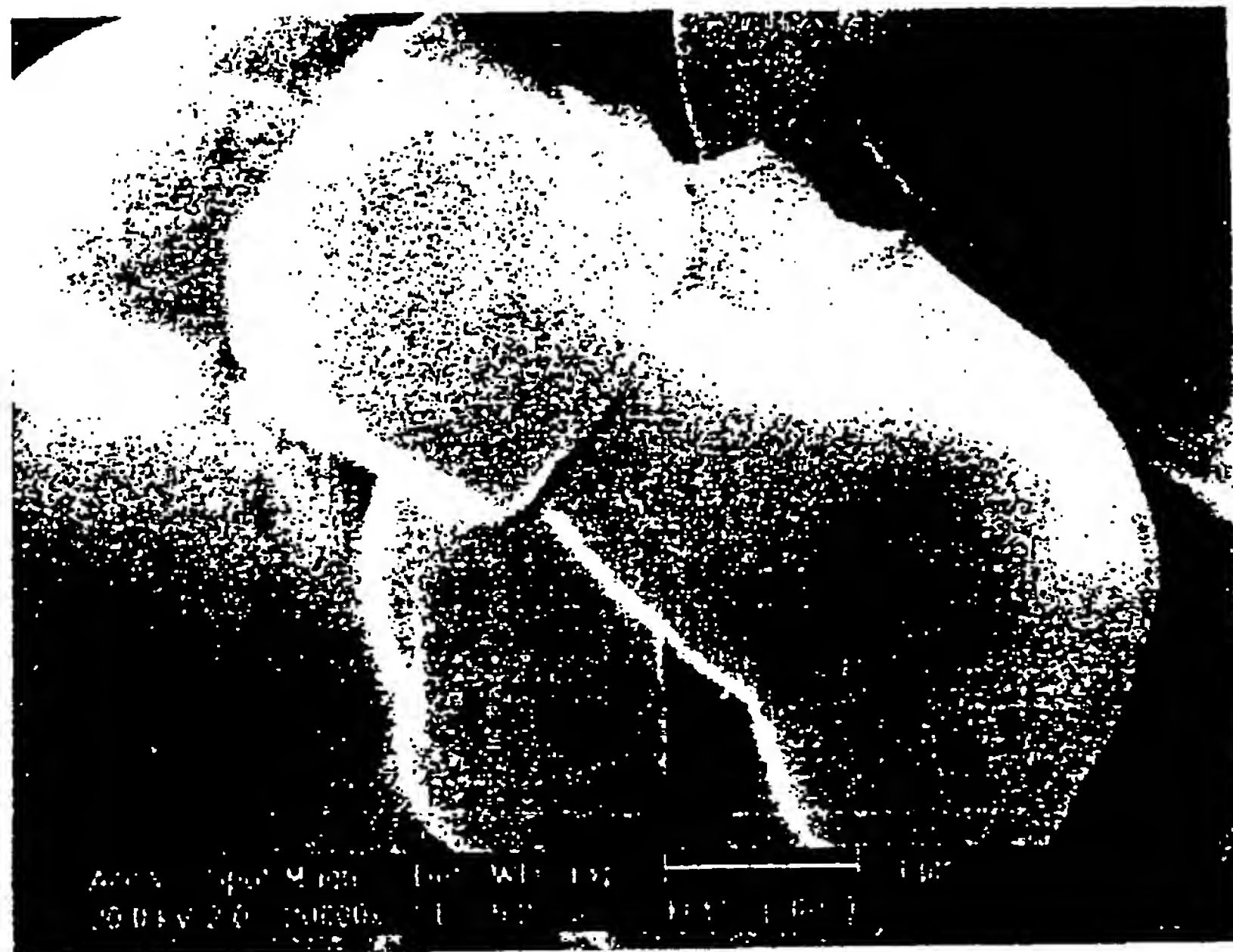


图 1a



图 1b

01.09.27



图 2a



图 2b

01.09.27

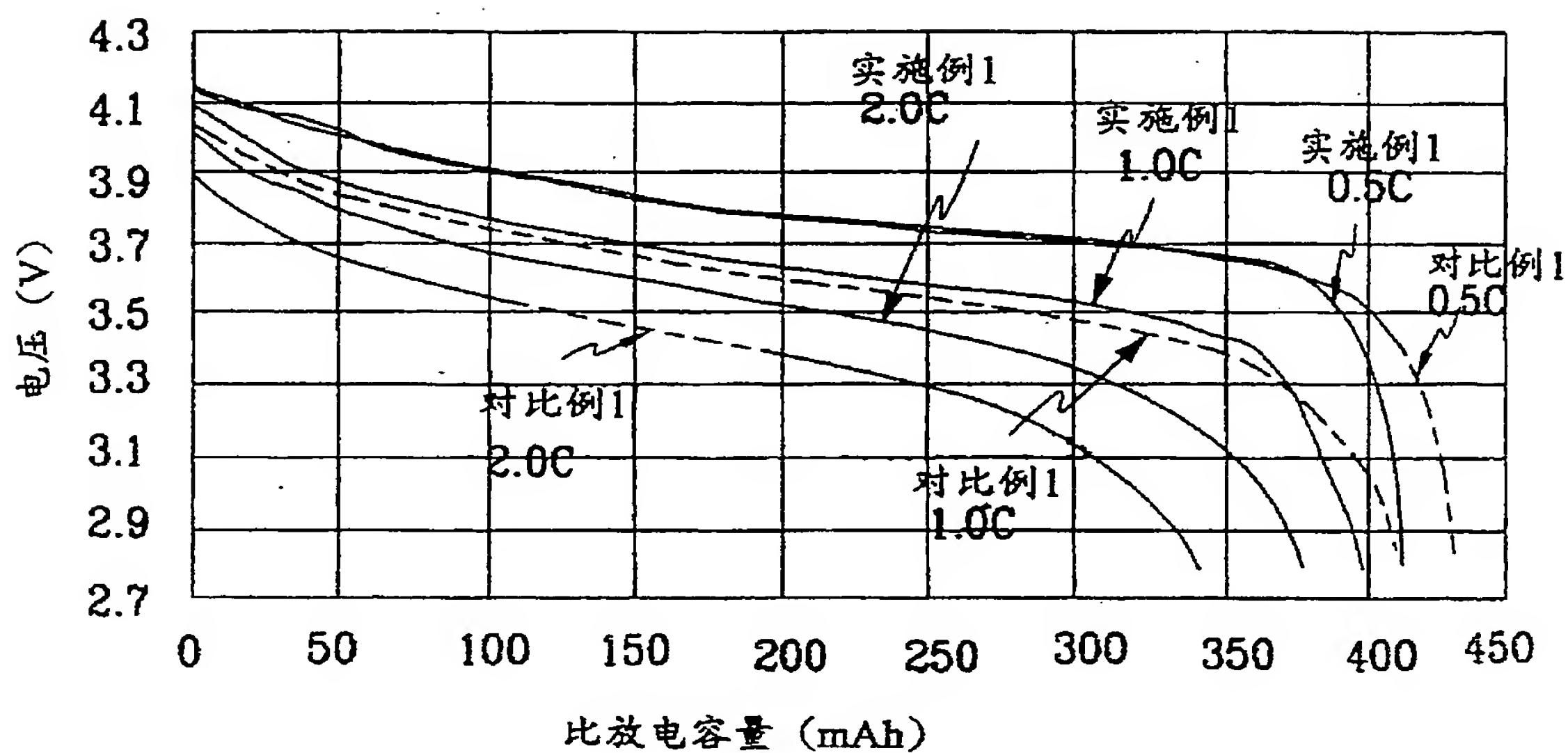


图 3

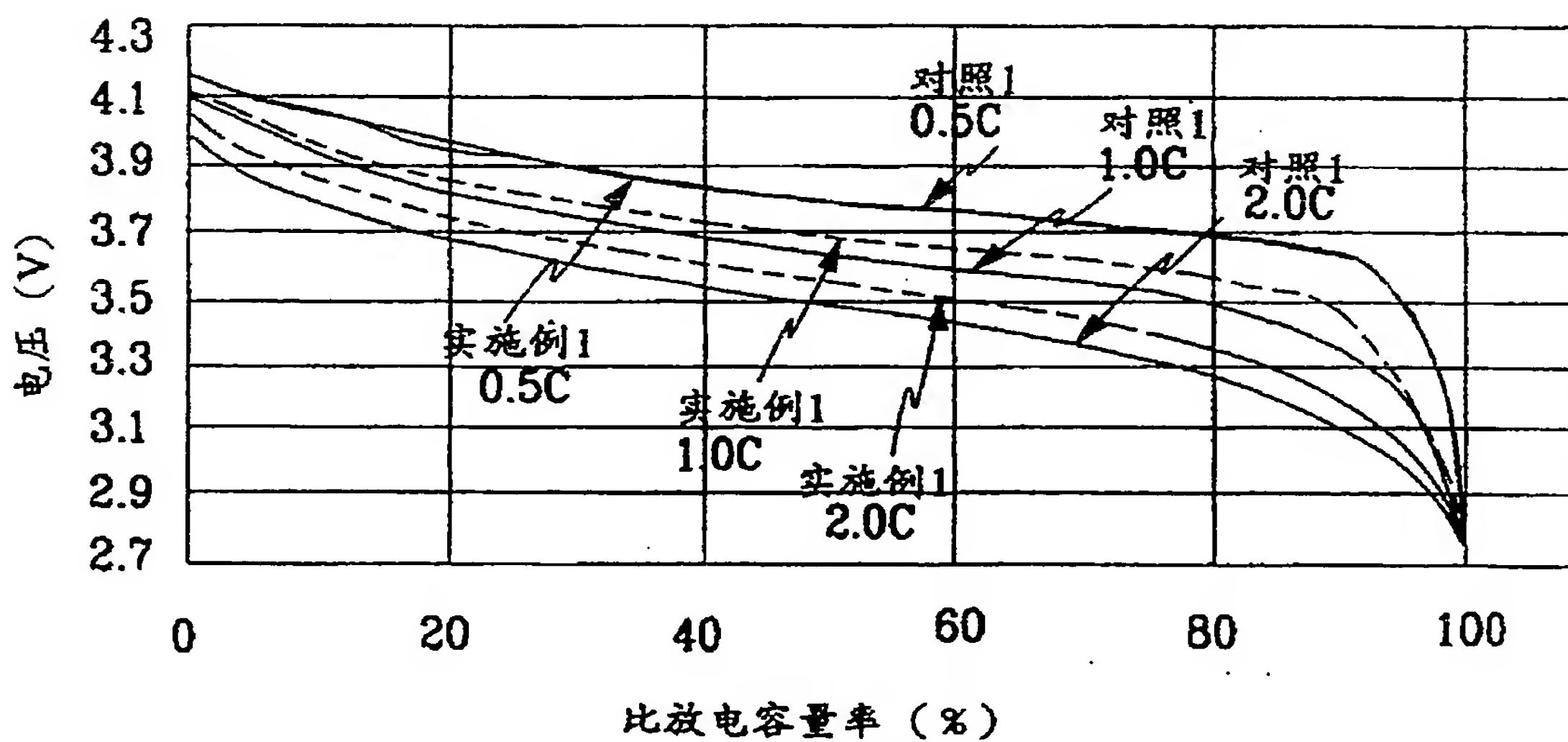


图 4

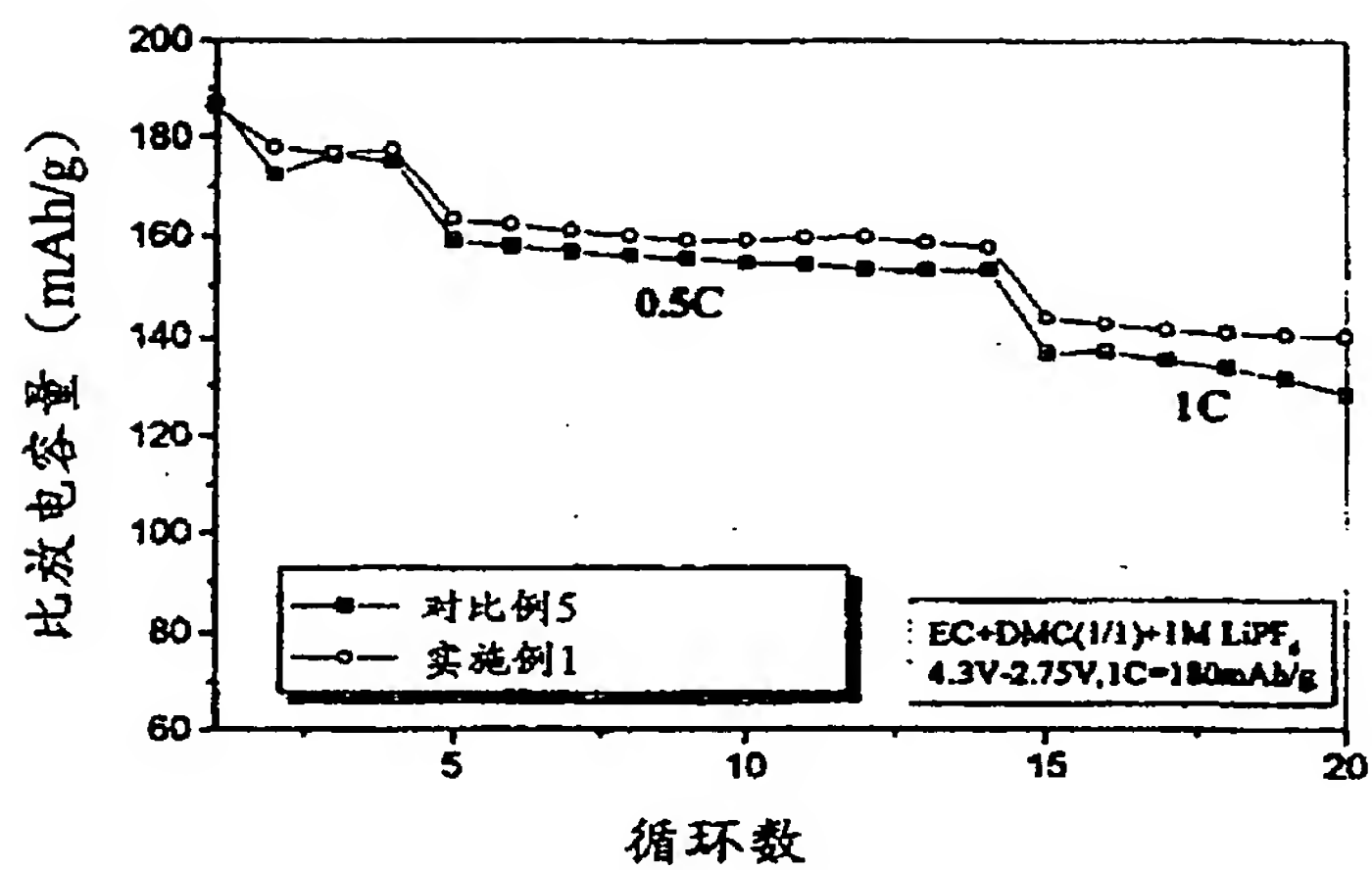


图 5

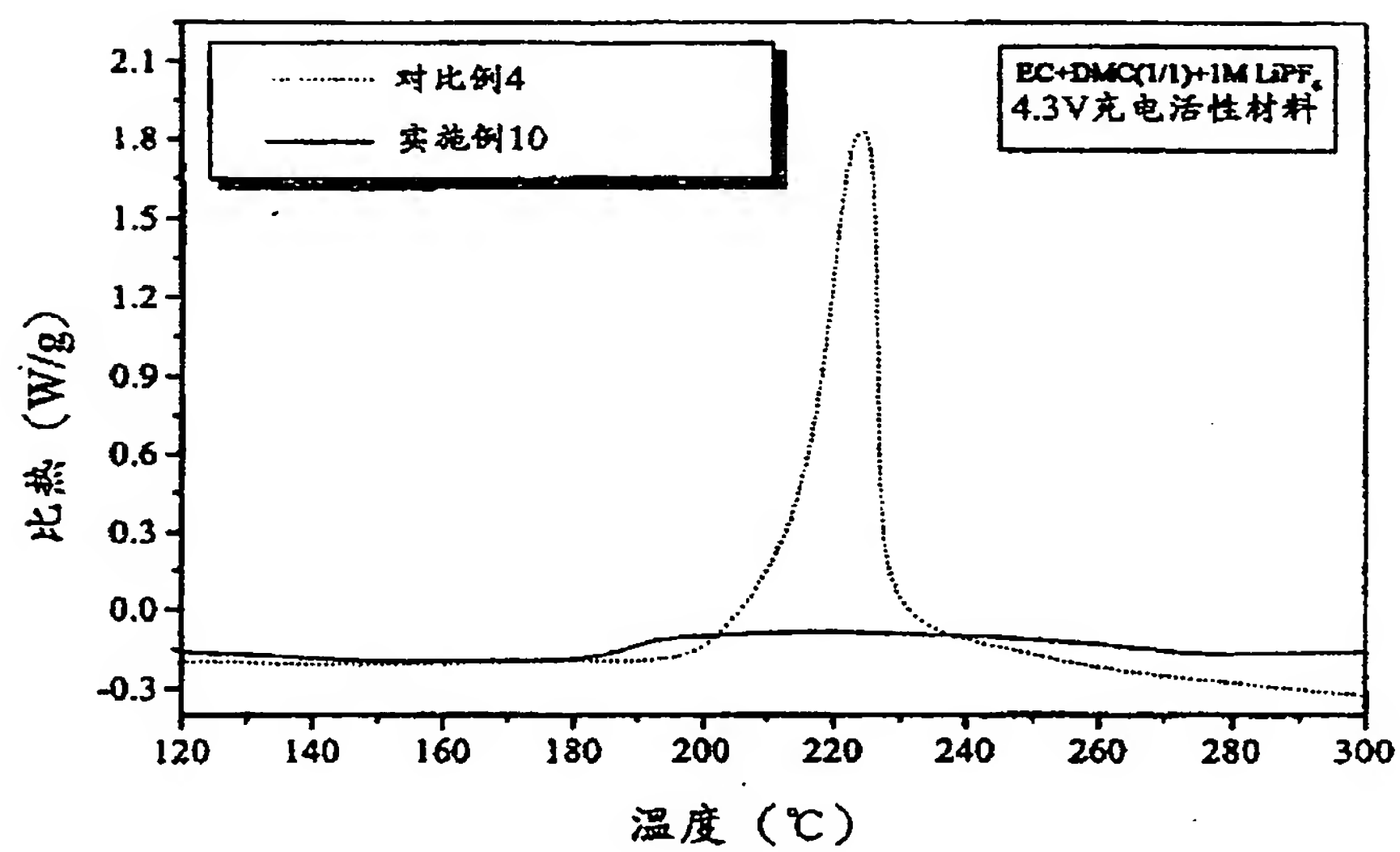


图 6

01.09.27

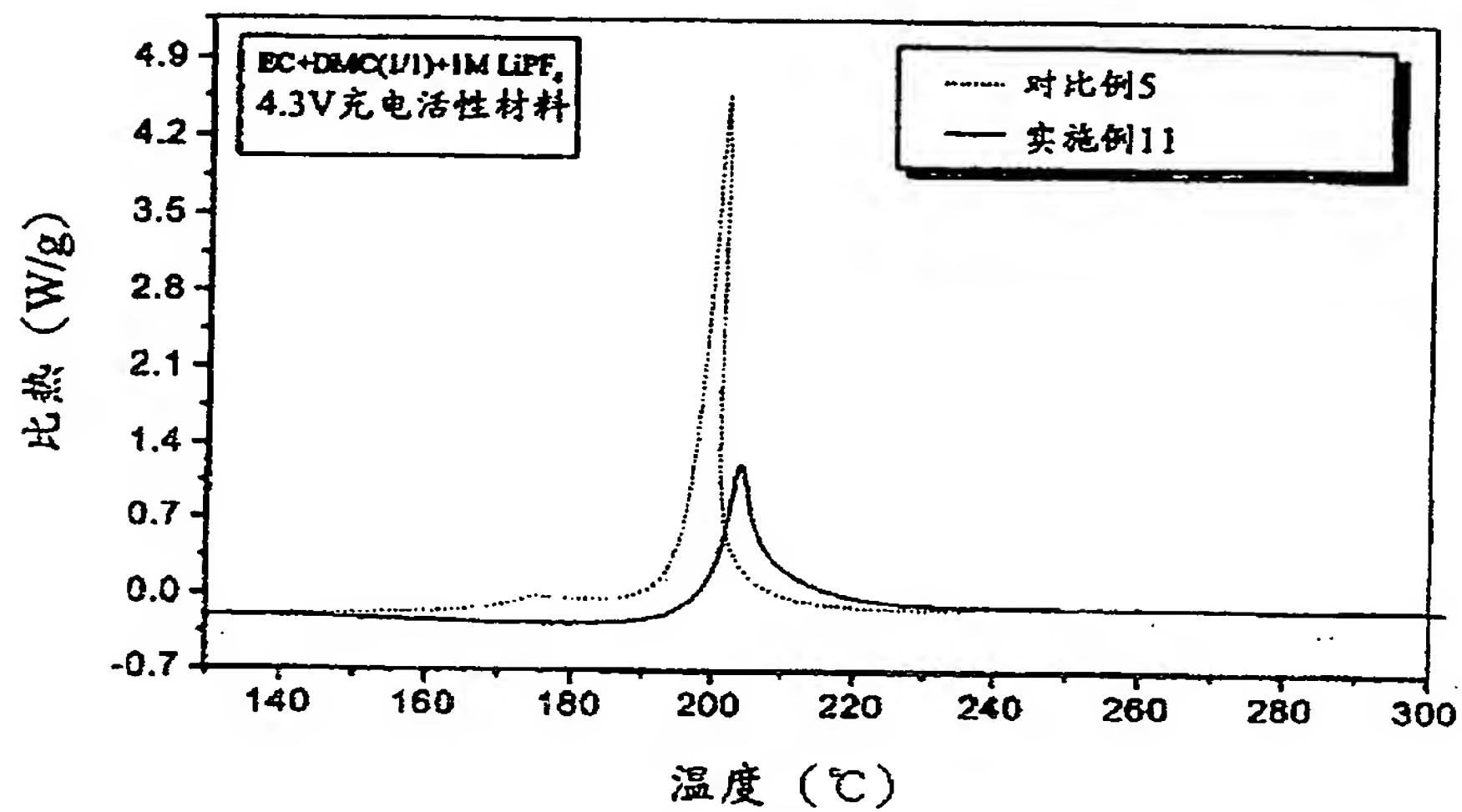


图 7

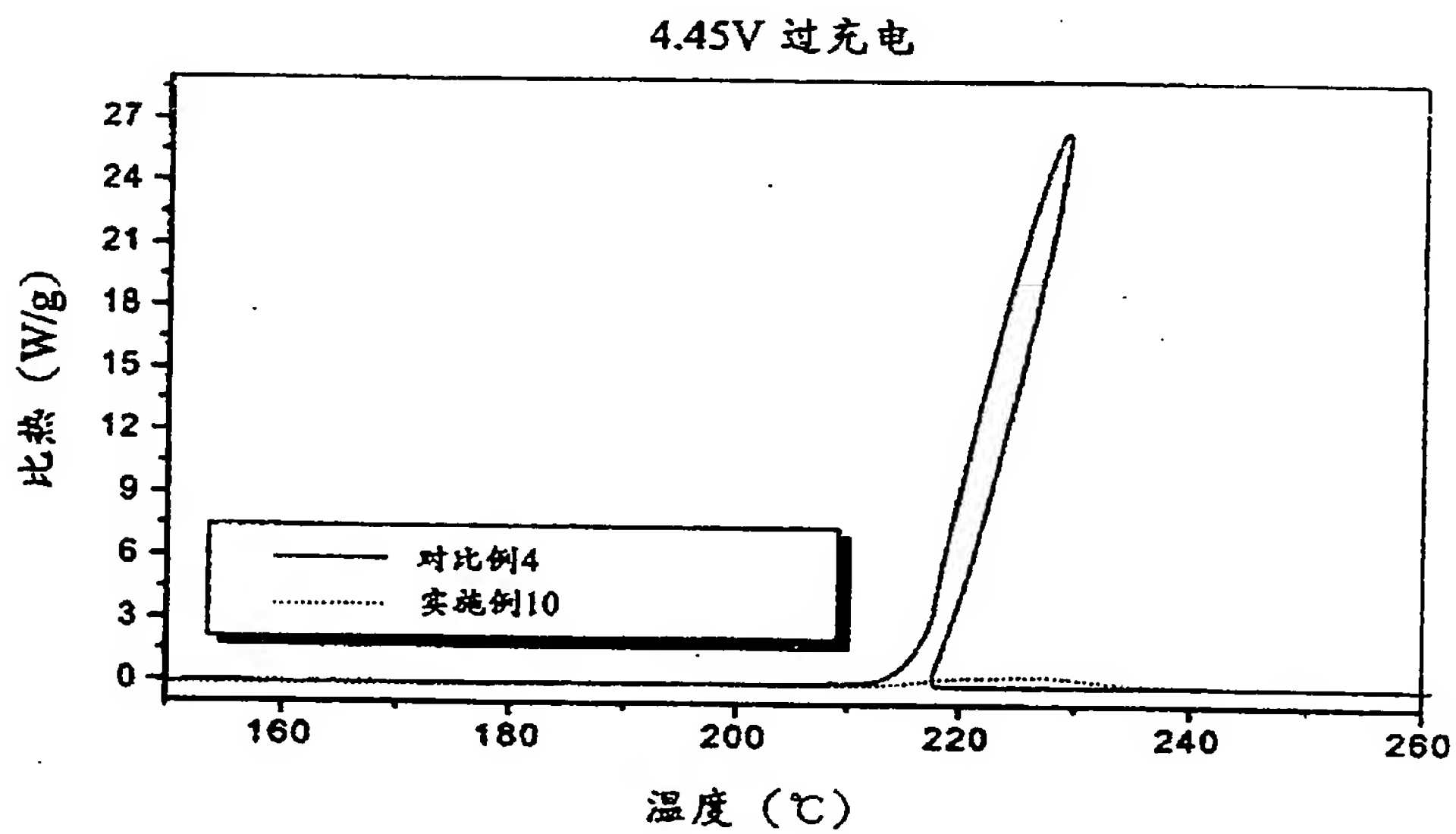


图 8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.